

Valikvõistluse ülesannete lahendused

19. aprill 1999, Tartu

1. a) Aatomite koordinaadid on:

- võre tipus: 000; 001; 100 jne
- tahu keskel: $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ jne
- poolte oktantide (1/8 kuubist) keskel $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ jne

b) Koordinatsiooniarv: 4

Koordinatsiooniline hulktahukas: korrapärane tetraeeder.

c) Elementaarrakku kuulub:

$$8 \text{ (tipus olevad aatomid)} \times \frac{1}{8} + 6 \text{ (aatomid tahu keskel)} \times \frac{1}{2} + 4 \text{ (ruumi sees)} = 8 \text{ aatomit}$$

d) Tuleb leida võrekonstandi a väärtus. Selleks saame kasutada tihedust ja elementaarraku massi $m = 8 \cdot M / N_A$ (8-aatomite arv; M – molaarmass; N_A – Avogadro arv)

$$V = a^3 = m / \rho \quad \Rightarrow \quad a = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 72.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{5.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}} = 5.6595 \times 10^{-8} \text{ cm} = 565.95 \text{ pm}$$

$$(1 \text{ cm} = 1 \times 10^{10} \text{ pm})$$

e) Peegeldusnurk tahu (100) jaoks ($n=1$)

$$n\lambda = 2a \sin \theta_n \Rightarrow \sin \theta_n = n\lambda / 2a = \frac{1 \cdot 71.07 \text{ pm}}{2 \cdot 565.95 \text{ pm}} = 0.06279 \quad \theta = 3.60^\circ$$

f) Sideme pikkuse leidmiseks peab teadma, et tegelikult moodustub ruumiline kolmnurk tasandi ja ruumi sisemuses paikneva aatomi vahel, st kui Ge aatom paikneks tasapinnal, siis

$$(l')^2 = \left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2$$

Kuna ka $z = a/4$, siis saame

$$(l_{\text{Ge-Ge}})^2 = (l')^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2 = 3\left(\frac{a}{4}\right)^2 \Rightarrow l_{\text{Ge-Ge}} = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{4} = \frac{\sqrt{3} \cdot 5.6595 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}{4} = 2.4506 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

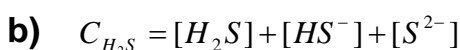
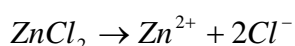
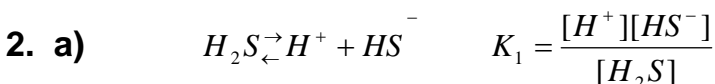
Kuna tegemist on (tahktsentreeritud) kuubilise tihedaima pakendiga, siis

$$l_{\text{Ge-Ge}} = 2R_{\text{Ge}} \Rightarrow R_{\text{Ge}} = 1.2253 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

h) Ruumi täitumiskoefitsient:

$$\eta = \frac{8 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 (8 \cdot \text{ühe aatomi ruumala})}{a^3 (\text{elementaarraku ruumala})} = \frac{8 \cdot \frac{4}{3} \cdot 3.1415 \cdot (1.2253 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3}{(5.6595 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 0.3400$$

$$\Rightarrow \eta = 34\%$$



c) Lähtudes punktis a) toodud dissotsiatsioonikonstantide avaldistest saame kirjutada

$$[HS^-] = \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_2} \quad \text{ja}$$

$$[H_2S] = \frac{[H^+][HS^-]}{K_1} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_1K_2}$$

ning lähtudes punktis **b)** toodud massibilansi võrrandist

$$C_{H_2S} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_1K_2} + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_2} + [S^{2-}] = [S^{2-}] \frac{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}{K_1K_2} \quad \text{ja}$$

$$[S^{2-}] = \frac{C_{H_2S}K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}.$$

Antud tingimustel (pH=1) on $[H^+]^2 \gg K_1[H^+]$ ja $[H^+]^2 \gg K_1K_2$.

$$\text{Seega } [S^{2-}] = \frac{C_{H_2S}K_1K_2}{[H^+]^2} \quad \text{ja} \quad K_L = [Zn^{2+}] \frac{C_{H_2S}K_1K_2}{[H^+]^2}.$$

C_{H_2S} tähistab siin H_2S -i analüütilist kontsentratsiooni pärast ZnS sadenemise lõppu.

Seega $C_{H_2S} = C_{H_2S}^0 - C_{Zn^{2+}}^0 + [Zn^{2+}]$, kus $C_{H_2S}^0$ ja $C_{Zn^{2+}}^0$ tähistavad vastavalt H_2S ja Zn^{2+} algseid kontsentratsioone.

Asendades K_L avaldises C_{H_2S} -i viimatisaadud avaldisega saame, et

$$[Zn^{2+}] + (C_{H_2S}^0 - C_{Zn^{2+}}^0)[Zn^{2+}] - \frac{K_L}{K_1K_2}[H^+]^2 = 0 \quad \text{ja}$$

$$[Zn^{2+}] = 0.042 \text{ M. Seega jäi sadenemata } 100 \cdot \frac{0.042}{0.050} = 84 \approx 80\% \quad Zn^{2+}.$$

3. a) Oksiidi valemi ja metalli leidmine. Me_2O MeO Me_2O_3 MeO_2

O moolide arv 100 g oksiidis:

$$(100 \cdot 0.3158) / 16 = 1.974$$

Kui $n(Me):n(O) = 2 : 1$, siis $M(Me) = 17.33 \Rightarrow$ ei sobi

$n(Me):n(O) = 1 : 1$, siis $M(Me) = 34.66 \Rightarrow$ ei sobi

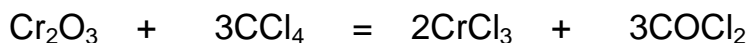
$n(Me):n(O) = 2 : 3$, siis $M(Me) = 51.99 \Rightarrow$ **Cr**

$n(Me):n(O) = 1 : 2$, siis $M(Me) = 67.53 \Rightarrow$ ei sobi. Seega valem on **Cr_2O_3** .

b) Gaas **C** on kloor, mis tõrjub KI -st joodi välja, seega aine **A** on $CrCl_3$.

3,04 g kroom(III)oksiidi on 0.02 mooli, gaasi **B** tekib $1.344/22.4 = 0.06$ mooli

c) Reaktsioonid:



0.02 mooli oksiidi 0.04 mooli soola 0.06 mooli fosgeeni



0.04 mooli soola 0.24 mooli NaOH

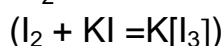
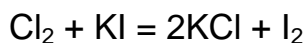


0.06 mooli fosgeeni 0.24 mooli NaOH

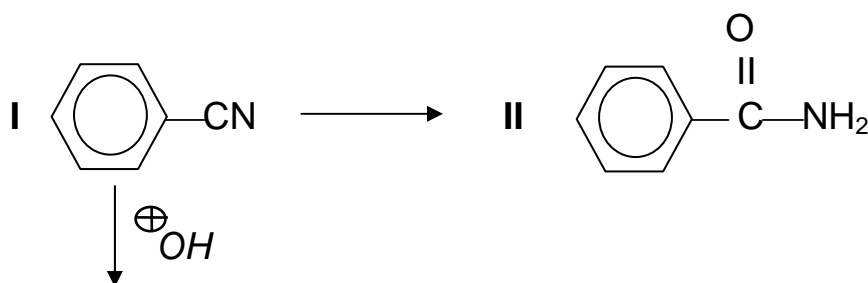


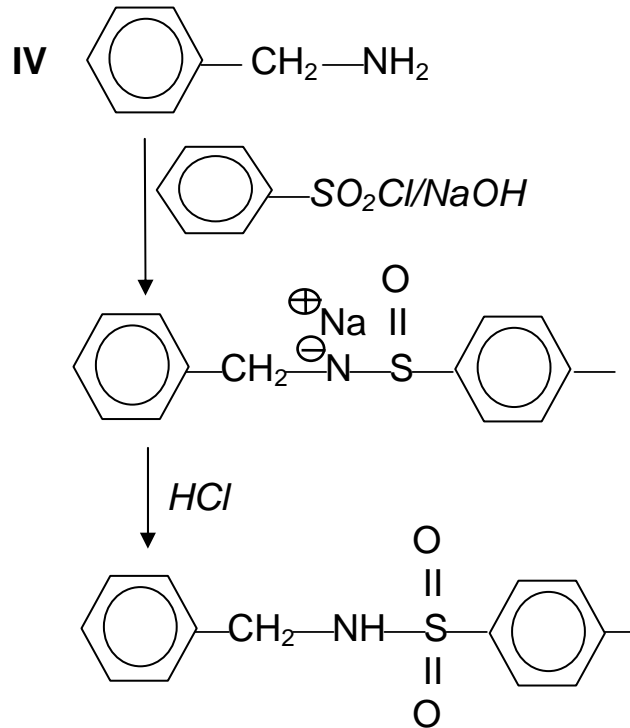
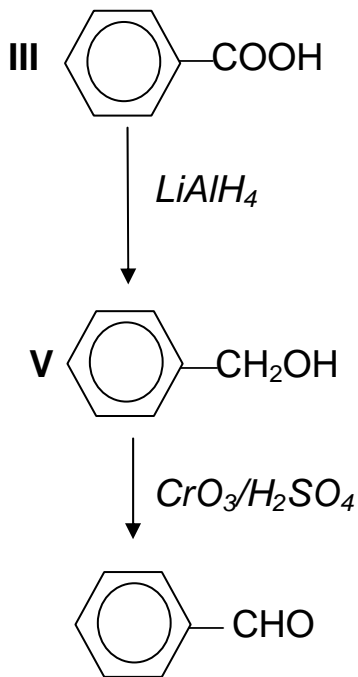
0.04 mooli soola

0.06 mooli kloori

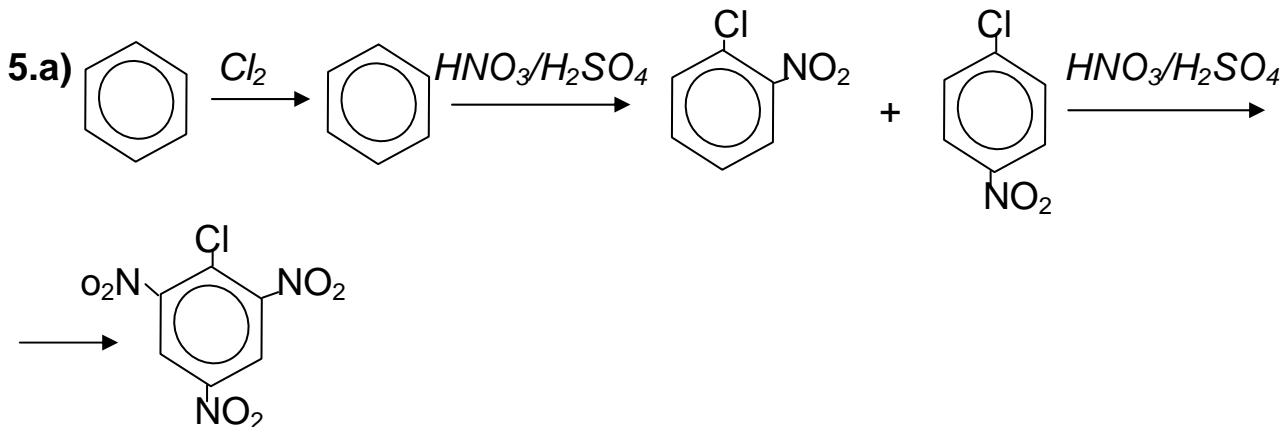


4. a)





b) Ainete aluselise kahanemise järjekord:
aine IV > aine II > aine I

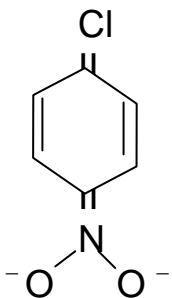


i) Ühend D reageerib NaOH-ga kõige kiiremini.

ii) A B C D

Hüdrolüüsi kiirus kasvab antud reas, sest selles reas väheneb negatiivne laend aromaatses tuumas, mis soodustab nukleofiilset asendust.

b) m-nitroklorobenseen (X) hüdrolüüsib kiiremini kui A, kuid aeglasemalt kui B, sest puudub resonants:



Kui positiivne laeng on Cl-ga seotud süsinikul, siis nukleofiil liitub kergemini, m-nitroklorobenseeni puhul ei ole Cl-ga seotud süsinikul positiivset laengut.

A X B C D

hüdrolüüsi kiiruse kasv

6. a) $\Delta H^\circ = 2(-259,59) - 2(-361,91) = -195,34 \text{ kJ}$

$\Delta G^\circ = 2(-293,57) - (-288,64) = -9,86 \text{ kJ}$

$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-195,34 + 9,86}{1000} \cdot 10^3 = -185,48 \text{ J/K}$

b) $\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{9860}{8,31 \cdot 1000} = 1,1865$

$K_p = 3,28 \text{ atm}^{-1}$

$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$

$K_c = 3,28 \cdot 0,082 \cdot 1000 = 269,0 \text{ dm}^3/\text{mol}$

c) $K_c = \frac{n^2(SO_3)}{n^2(SO_2) \cdot n(O_2)} \cdot V = \text{const}$

$\frac{n(SO_3)}{n(SO_2)}$ suurenes $\sqrt{10} = 3,2$ korda

d) $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} = \frac{195340}{8,31} = 2,35 \cdot 10^4 \text{ K}$

7. Järk on 2.

$v = kc(H_2) \cdot c(ICI)$

$k = \frac{v_o}{c_o(H_2) \cdot c_o(ICI)} = \frac{4,2 \cdot 10^{-4}}{0,50 \cdot 1,50} = 5,60 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \text{s} \right)^{-1}$

$= \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{(1,50)^2} = 5,78 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \text{s} \right)^{-1}$

$= \frac{5,2 \cdot 10^{-3}}{(3,00)^2} = 5,78 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \text{s} \right)^{-1}$

$k_{\text{keskmine}} = 5,7 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \text{s} \right)^{-1}$

b) 1. $v = k \cdot c(H_2) \cdot c^2(ICI)$

2. $v = k_1 \cdot c(H_2) \cdot c(ICI)$

3. $v = k_2 \cdot c(HI) \cdot c(ICI) = \frac{k_2 \cdot k_1}{k-1} \cdot \frac{c(H_2) \cdot c^2(ICI)}{c(HCl)}$

4. $v = k_1 \cdot c(H_2) \cdot c(ICI)$

Katseandmetega on kooskõlas mehhanismid 2. ja 4.